

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-156177

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 2 Z	9349-4F		
27/20	Z	9349-4F		
27/30	A	9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-329985

(22) 出願日 平成6年(1994)12月5日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 内田 幸夫

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(72) 発明者 和泉 圭二

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(74) 代理人 弁理士 進藤 満

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ可溶型高密度着性保護皮膜被覆ステンレス鋼板

(57) 【要約】

【目的】 密着性、耐ブロッキング性に優れたアルカリ可溶型保護皮膜被覆ステンレス鋼板を提供する。

【構成】 ステンレス鋼板の表面に酸価が40~400で、ガラス転移温度が-10℃~30℃であるアクリル樹脂の下層皮膜1~60μmと、酸価が40~400で、ガラス転移温度が40℃~80℃であるアクリル樹脂またはこの樹脂中に平均粒径0.1~30μmの高分子樹脂粉末を1~25質量%添加した上層皮膜3~60μmとが順次形成され、上下層皮膜の合計厚みが5~100μmであるものにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼板の表面に酸価が40～400で、ガラス転移温度が-10℃～30℃であるアクリル樹脂の下層皮膜1～60 μ mと、酸価が40～400で、ガラス転移温度が40℃～80℃であるアクリル樹脂の上層皮膜3～60 μ mとが順次形成され、上下層皮膜の合計厚みが5～100 μ mであることを特徴とするアルカリ可溶型高密着性保護皮膜被覆ステンレス鋼板。

【請求項2】 下層皮膜および上層皮膜のアクリル樹脂がアクリル酸および／またはメタクリル酸の重合体またはこれらのモノマーの少なくとも1種とアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ可溶型高密着性保護皮膜被覆ステンレス鋼板。

【請求項3】 請求項1のステンレス鋼板の上層皮膜が平均粒径0.1～30 μ mの高分子樹脂粉末を1～25質量%含有していることを特徴とするアルカリ可溶型高密着性保護皮膜被覆ステンレス鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、保護皮膜が密着性に優れ、しかも、その保護皮膜をアルカリ溶液で除去可能な保護皮膜被覆ステンレス鋼板に関する。

【0002】

【従来技術】 ステンレス鋼板は、耐食性、外観に優れているので、厨房機器、建材などに見られるごとく、多くの用途ではステンレス鋼板特有の肌をそのまま活かして使用している。しかし、ステンレス鋼板は表面に傷が付くと極めて目立ち易いという欠点がある。このため、ステンレス鋼板の表面をそのまま利用する用途に対しては運搬、加工および取り扱い時などに傷が付くのを防止するため、塩化ビニル樹脂の保護フィルムを貼付けていた。また、塩化ビニル樹脂の保護フィルムは、潤滑性、加工性が不十分のため、保護フィルムの上にプレス油を塗布して加工し、手作業で保護フィルムを剥離した後にトリクロロエタンのような塩素系溶剤やアルカリ系水溶液で加工品の表面を洗浄していた。

【0003】 しかしながら、塩化ビニル樹脂の保護フィルムは、潤滑性、密着性が不十分のため、ステンレス鋼板の加工時に部分的なシワや剥離が発生することがあった。また、手作業での保護フィルム剥離には多くの労力、時間および費用を要するほか、加工によりしごきを受けた部分がステンレス鋼板に強固に密着しているため、剥離の際にフィルムが破れたり、剥離できずに残存してしまう部分があった。さらに、プレス油の塗布や除去は作業環境を悪化させてしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの問題を解決した保護皮膜被覆ステンレス鋼板を提供するも

のである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の保護皮膜被覆ステンレス鋼板は、ステンレス鋼板の表面に酸価が40～400で、ガラス転移温度が-10℃～30℃であるアクリル樹脂の下層皮膜1～60 μ mと、酸価が40～400で、ガラス転移温度が40℃～80℃であるアクリル樹脂の上層皮膜3～60 μ mとが順次形成され、上下層皮膜の合計厚みが5～100 μ mであることを特徴としている。

【0006】

【作用】 本発明者らは、ステンレス鋼板との密着性が良好で、化学的に除去可能な高分子保護皮膜材料を開発すべく種々検討した結果、アクリル樹脂の酸価、ガラス転移点および膜厚を調整すれば、密着性に優れ、アルカリ溶液で溶解除去できることを見いだした。しかし、単一皮膜で密着性、アルカリ溶解性を高めると、皮膜の粘着性が増し、ステンレス鋼板を積み重ねた場合、ブロッキングが発生するという問題が生じた。そこで、本発明者らは、この問題を2層構造の皮膜にすることにより解決することを検討した。

【0007】 表1は、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸の各成分を変化させて、共重合させることにより酸価とガラス転移温度の異なるアクリル樹脂のエマルジョン処理液を複数調製して、それらをステンレス鋼板の表面に塗布、乾燥して、アルカリ水溶液による皮膜の溶解性、皮膜密着性および耐ブロッキング性を調査したものであるが、皮膜をアルカリ溶解性にするには酸価を大きくする必要がある。また、ステンレス鋼板との密着性を良好にするにはガラス転移温度を低くし、耐ブロッキング性を良好にするには逆にガラス転移温度を高くする必要がある。そこで、本発明者らはガラス転移温度の低いものを下層皮膜に、高いものを上層皮膜にすることにより問題を解決したものである。なお、表1での皮膜物性の試験方法と評価方法は後述の実施例1に記載の方法によった。

【0008】

【表1】

No	酸 価	ガラス転移 温度 (°C)	皮膜の 溶解性	皮 膜 密着性	耐ブロッ キング性
1	40	-10	○	○	×
2	100	30	○	○	×
3	100	80	○	×	○
4	400	40	○	×	○
5	35	-10	×	○	×
6	100	-15	皮膜に割れやべつが認められず、 評価できなかった。		
7	100	85			
8	450	30	○	△	×

【0009】本発明では、上記知見に基づき、下層皮膜を酸価が40～400で、ガラス転移温度が-10℃から30℃の範囲のアクリル樹脂にするのであるが、酸価を40～400にするのは、40未満であると、表1に示すように、pH7以上のアルカリ水溶液での溶解除去が困難になり、400を超えると、皮膜が脆弱になるため、耐傷付き性が劣り、加工の際に皮膜が破れる恐れがあるからである。アルカリ溶解性と皮膜強度を調和させるには、酸価を100～300の範囲にするのが好ましい。なお、酸価とはアクリル樹脂1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。また、ガラス転移温度を-10℃～30℃にするのは、-10℃より低いと、表1のように、造膜困難となり、30℃を超えると、高い密着性が得られなくなるからである。

【0010】上層皮膜は、酸価が40～400で、ガラス転移温度が40℃～80℃のアクリル樹脂にするのであるが、酸価を40～400にするのは前述の下層皮膜の場合と同様である。一方、ガラス転移温度を40℃～80℃にするのは、40℃より低いと、夏季に工場内の気温が40℃近くまで上昇するため、気温が上昇した場合、皮膜に粘着性が生じてしまうためであり、80℃より高いと、皮膜が脆くなり、造膜の時に割れや剥離が発生する場合があるからである。

【0011】下層、上層皮膜のアクリル樹脂には、アクリル酸または／およびメタアクリル酸の重合体または共重合体あるいはこれらのモノマーに必要に応じてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどを共重合させたもので、酸価やガラス転移温度を重合量、共重合成分などにより調整したものを使用すればよい。ここで、(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられる。共重合モノマーにはさらに(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能なモノマー、例えば、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、ブタジエン、ビニルアセテートなどを共重合させてもよ

い。

【0012】下層皮膜の厚さは、1μm未満であると、上層皮膜の密着性が得られず、60μmを超えると、乾燥時に沸きが発生するので、1～60μmにするのが好ましい。また、上層皮膜の厚さは、3μm未満であると、下層皮膜を完全に覆うことができないため、ブロッキングが発生し、60μmを超えると、乾燥時に沸きが発生するので、3～60μmにするのが好ましい。しかし、両皮膜の合計厚さが5μm未満であると、ステンレス鋼板が高光沢仕上げ(2B、BA仕上げ等)のものの場合、加工時に表面に傷が付くので、少なくとも5μm以上にする必要がある。一方、合計厚さが100μmを超えると、皮膜溶解に長時間要し、作業性の低下とコストアップを招くので、最高100μm以下にするのが好ましい。

【0013】上層皮膜には、高分子樹脂粉末を潤滑剤として添加すると、潤滑性が向上し、無塗油で加工が可能になり、塗油工程や脱脂工程を省略できる。しかし、樹脂粉末の添加量が1質量%未満であると、プレス油を塗油した場合より潤滑性が劣り、25質量%を超えると、処理液中への分散が困難になり、ゲル化してしまう。このため、添加量は1～25質量%にする。また、樹脂粉末は平均粒径が0.1μm未満であると、皮膜の摩擦係数は小さくなるが、潤滑性があまり得られず、30μmを超えると、加工時に樹脂粉末が脱落し、潤滑性を発揮しない。このため、平均粒径は0.1～30μmにする。

【0014】樹脂粉末としては、特に限定はないが、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの粉末が挙げられる。

【0015】ステンレス鋼板表面への下層、上層皮膜の形成は、酸価が40～400で、ガラス転移温度が-10℃～30℃であるアクリル樹脂エマルジョンをロールコーターのような均一皮膜の得られる塗装法で塗布して、乾燥した後、酸価が40～400で、ガラス転移温度が40℃～80℃であるアクリル樹脂エマルジョンを同様に塗布して、乾燥すればよい。

【0016】

【実施例】

実施例1

メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸の各成分を変化させて、共重合させることにより酸価とガラス転移温度の異なるアクリル樹脂のエマルジョン処理液を複数調製して、それらのうちのガラス転移温度の低いものをステンレス鋼板(鋼種; SUS304、仕上げ; BA、板厚; 0.6mm)の表面にバーコーターで塗布して、オープンで乾燥し、下層皮膜を形成した。その後、下層皮膜の上にガラス転移温度が下層皮膜より高いものを同様の方法で塗布、乾燥して、上層皮膜を形成した。表2に得られたアクリル樹脂皮膜被覆ステ

ンレス鋼板を示す。次にこの鋼板について下記の特性を調査した。この結果を表 3 に示す。

【0017】(1) 均一塗布性

上層皮膜形成後皮膜を観察して、皮膜が均一に形成され、良好な外観を示すものを記号○、皮膜に沸きやべたつきが認められたものを記号×で評価した。

(2) 皮膜の溶解性

試験片を NaOH 溶液 (pH: 12、液温: 40℃) に浸漬して、皮膜が完全に溶解するまでに要する時間が 2 分未満のものを記号○、2 分以上、5 分未満のものを記号△、5 分以上のものを記号×で評価した。

(3) 耐傷付き性

円板試験片を用いて円筒絞り加工試験 (ポンチ径: 40φ、絞り比: 2.35、しわ押さえ力: 2.5×10⁴N) を行い、加工部に傷付きが認められないものを記号○、一部に傷付きが認められたものを記号△、加工部

全体に傷付きが認められたものを記号×で評価した。

【0018】(4) 皮膜密着性

上記 (3) の耐傷付き性調査の際円筒絞り加工した加工品の加工部皮膜を観察して、皮膜剥離の認められないものを記号○、一部に皮膜剥離の認められたものを記号△、加工部全体に皮膜剥離の認められたものを記号×で評価した。

(5) 耐ブロッキング性

保護皮膜面同士が合わさるように試験片を重ねて、温度 40℃、加圧力 1500N/cm² の状態で 24 時間放置した後、試験片を強制的に引き剥がし、ブロッキングが認められないものを記号○、ブロッキングにより皮膜剥離の認められたものを記号×で評価した。

【0019】

【表 2】

区分	No	下層皮膜			上層皮膜			全膜厚 (μm)
		酸 価	ガラス転移 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚み (μm)	酸 価	ガラス転移 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚み (μm)	
実 施 例	1	40	30	1	40	40	4	5
	2	100	-10	25	100	40	15	40
	3	100	10	60	100	40	5	65
	4	100	30	10	100	80	5	15
	5	300	10	4	300	60	3	7
	6	400	10	40	400	40	60	100
比 較 例	1	35	-10	1	35	35	3	4
	2	450	-10	4	40	40	2	6
	3	100	-10	0.5	450	40	10	10.5
	4	100	35	60	100	85	45	105
	5	100	-10	20	100	40	65	85
	6	100	-15	10	(注)			10
	7	100	10	65	(注)			65
	8	塩化ビニル樹脂フィルム貼付け材 (膜厚; 40 μm)						

(注) 下層皮膜に沸きやべたつきが発生し、上層皮膜の塗布が困難であった。

【0020】

【表 3】

区分	No	均一塗布性	皮膜の溶解性	耐傷付き性	皮膜密着性	耐ブロッキング性
実施例	1	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○
比較例	1	○	×	△	○	×
	2	○	○	△	△	×
	3	○	○	△	×	○
	4	○	×	○	×	○
	5	×	保護皮膜に沸きやべたつきが認められたため、評価せず。			
	6	×				
	7	×				
	8	—	×	○	×	×

【0021】実施例2

メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸を共重合させて、酸価が100、ガラス転移温度が10℃のアクリル樹脂を合成し、この樹脂のエマルジョン*

区分	No	上層皮膜			全膜厚 (μm)	処理液 安定性	加工性
		ポリエチレン粉末		厚み (μm)			
		添加量 (質量%)	平均粒径 (μm)				
実 施 例	11	10	0.10	3	8	○	○
	12	25	30	60	65	○	○
	13	1	4	5	10	○	○
	14	0	—	5	10	○	△
比 較 例	11	10	0.01	3	8	○	△
	12	20	35	20	25	○	△
	13	0.5	30	60	65	○	△
	14	30	4	(注)	—	×	—
	8	塩化ビニル樹脂フィルム貼付材料(膜厚:40 μm)				—	△

(注) 比較例14は処理液ゲル化のため、塗布困難であった。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明の保護皮膜被覆ステンレス鋼板は、保護皮膜の密着性が良好であるので、加工時にシワや剥離が発生しないので、ステンレス鋼板

*ン処理液を実施例1と同一のステンレス鋼板表面にバーコーターで塗布して、オープンで乾燥し、皮膜厚み5 μm の下層皮膜を形成した。その後、酸価が100、ガラス転移温度が40℃のアクリル樹脂をメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸を共重合させることにより合成して、そのエマルジョン処理液にポリエチレン樹脂粉末を添加し、40℃の雰囲気中に10日間放置した。そして、放置後処理液を下層皮膜上に前述と同様の方法で塗布、乾燥して、上層皮膜を形成した。

10 表4に上層皮膜用エマルジョン処理液と得られたアクリル樹脂皮膜被覆ステンレス鋼板に下記試験を実施したときの結果を示す。

【0022】(1) 処理液安定性

40℃の雰囲気中に処理液を10日間放置後増粘やゲル化の認められないものを記号○、増粘やゲル化の生じたものを記号×で評価した。

(2) 加工性

実施例1の耐傷付き性と同一条件で円筒絞り加工試験を行い、加工前の試験片径を L_1 、加工後の試験片平均径を L_2 とした場合の L_2/L_1 が0.90未満のものを記号○で、0.90～0.94のものを記号△、0.94以上のものを記号×で評価した。

【0023】

【表4】

の表面に傷を付けることがない。また、保護皮膜はアルカリ溶液に浸漬すれば、溶解除去できるので、複雑な手作業剥離から解放され、作業性は著しく改善される。さらに、保護皮膜には高分子樹脂粉末を添加すれば、潤滑性が向上するので、加工前のプレス油塗布、加工後脱油が不要である。

フロントページの続き

(72)発明者 武津 博文
大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式
会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(72)発明者 山本 雅也
大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式
会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(72)発明者 増田 毅
大阪府堺市金岡町704-2 エバーグリー
ン金岡 6 -612